

⑤

Int. Cl. 2:

B 32 B 27/42

⑬ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 32 B 21/02

C 08 L 61/10

C 08 K 3/32

H 01 B 3/52

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 31 251 A 1

Patentamt

⑪

Offenlegungsschrift 27 31 251

⑫

Aktenzeichen:

P 27 31 251.2-43

⑬

Anmeldetag:

11. 7. 77

⑭

Offenlegungstag:

26. 1. 78

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

12. 7. 76 Frankreich 7621252

⑱

Bezeichnung:

Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie und elektronische Industrie

⑲

Anmelder:

Rhone-Poulenc Industries, S.A., Paris

⑳

Vertreter:

Wuesthoff, F., Dr.-Ing.;
Pechmann, E. Frhr. von, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.;
Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

㉑

Erfinder:

Brulet, Daniel, Clamecy (Frankreich)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DE 27 31 251 A 1

DR. ING. F. WÜSTHOFF
DR. E. V. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPLOM. ING. R. GÖTZ
PATENTANWÄLTE

8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (089) 66 20 51
TELEX 524 070
TELEGRAMME:
PROTEKTPATENT MÜNCHEN

2731251

1A-49 465

Anmelder: Rhône-Poulenc

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie und elektronische Industrie, die der Klassifizierung V1 oder V0 der Norm UL 94 entsprechen und gleichzeitig eine Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen (Nema.LI 1.10.12) über 2, eine Wasseraufnahme (NF 26 152) unter 0,75, einen Isolier-Gesamtwiderstand (NF C 26 150) $\geq 10^{10}$ über 1, eine Stanzeignung (NF C 26 250) unter 3 und gute Durchscheinbarkeit aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben einem celluloseartigen Trägermaterial, das mit einem Phenolharz imprägniert ist, als Mittel zum Flammfestausrüsten roten Phosphor enthalten.
2. Schichtpreßstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der rote Phosphor mit einer in Wasser und Alkohol unlöslichen Beschichtung aus der Gruppe der Wachse, Paraffine, chlorierten Paraffine, thermoplastischen vernetzbaren Harze, wärmehärtbaren Harze und Maleinsäureimide umhüllt ist, wobei der roten Phosphor selbst 50 bis 90 % dieses Mittels ausmacht und das Mittel eine Korngrößenverteilung entsprechend 10 % über 80 μ m aufweist.
3. Schichtpreßstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Kraftpapier ist und daß er zusätzlich Tetrabrom-bisphenol A und einen Phosphorsäureester-Weichmacher enthält.
4. Verfahren zur Herstellung der Schichtpreßstoffe nach in m der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den celluloseartigen Träger in zwei Stufen

709884/0788

- 2 -

ORIGINAL INSPECTED

imprägniert, in der ersten Tränkstufe das Verdünnungsprodukt mit 15 bis 25 % Feststoff eines Phenolharzes in einem 50:50 Gemisch aus Wasser und Alkohol mit einer Viskosität unter 500 cP verwendet und in der zweiten Tränkstufe das Verdünnungsprodukt mit 45 bis 65 % Feststoffgehalt eines weichgestellten Resolharzes auf Phenolbasis einsetzt, das mit umhülltem rotem Phosphor, Tetrabrom-bisphenol A und einem Arylphosphat als Weichmacher kombiniert ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Tränkstufe 12 bis 24 % Harzfeststoff, bezogen auf das nicht getränkte Papier und in der zweiten Tränkstufe 40 bis 80 % Feststoff, bezogen auf das Gewicht des in der ersten Stufe getränkten Papiers aufbringt.

7288

709884/0788

DR. ING. F. WUESTHOFF
DR. K. J. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPL. ING. R. GOETZ
PATENTANWÄLTE

-3-

8000 MÜNCHEN 80
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (089) 60 20 51
TELEX 5 24 070
TELEGRAMME:
PROTECTPATENT MÜNCHEN

2731251

1A-49 465

P a t e n t a n m e l d u n g

Anmelder: RHÔNE-POULENC INDUSTRIES
22, avenue Montaigne, 75 Paris (8ème)
Frankreich

Titel: Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie
und elektronische Industrie

709884/0788

DR. ING. F. WUESTHOFF
DR. E. V. FECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPL. ING. R. GOETZ
PATENTANWÄLTE

- 4 -

8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (089) 68 20 51
TELEX 5 24 070 2731251
TELEGRAMME:
PROTECTPATENT MÜNCHEN

1A-49 465

Anmelder: Rhône-Poulenc

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung bezieht sich auf Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie, die verbesserte Entzündungs- oder Flammfestigkeit aufweisen sowie gute mechanische und elektrische Eigenschaften und auf ihr Herstellungsverfahren.

Die Herstellung von Schichtpreßstoffen als elektrisches Isoliermaterial ist an sich bekannt: ein Trägermaterial wird mit einem wärmehärtbaren Formaldehyd-Phenolharz getränkt. Allgemein besteht das Trägermaterial aus Cellulose- bzw. Cellulosehaltigen Folien. Das Tränken oder Imprägnieren erfolgt in einer Stufe oder in zwei Stufen. Im letzteren Falle wird zum Vorimprägnieren ein übliches Resol auf Phenolbasis mit sehr geringer Viskosität* Das getränkte Material wird dann im Trockenschacht behandelt, um die Lösungsmittel zu verjagen und einen bestimmten Kondensationsgrad des Harzes zu erreichen. Die einzelnen Folien oder Bahnen werden dann aufeinander geschichtet und bei hoher Temperatur verpreßt.

Diese aus Phenolharz und Papier aufgebauten Preßstoffe werden vor allem auf dem Gebiet der elektrischen Haushaltgeräte, der Automobilindustrie und der Spielwarenerzeugung eingesetzt. In diesen Bereichen werden die Harze bekanntlich durch Einarbeiten von Arylphosphaten, Phosphorsalzen und Phosphorsäuren, chlorierten Paraffinen, Bromarylverbindungen, Antimonoxid u.a.m. flammfest ausgerüstet. Für zahlreiche Anwendungsgebiete wird

*eingesetzt

709884/0788

- 2 -

j doch jetzt gefordert, daß die Schichtpreßstoffe unbrennbar sind und der Klassifizierung V0 oder V1 der Tests "UL subject 94" entwickelt von Underwriter Laboratories USA entsprechen.

Diese Tests werden in folgender Weise durchgeführt:

Ein 12,7 mm langer Prüfkörper wird vertikal über einen Bunsenbrenner mit Durchmesser 9,5 mm gehalten. Der Abstand zwischen dem unteren Rand des Prüfkörpers und dem Brennerrohr beträgt 9,5 mm und die Höhe der bläulichen Heizflamme des Brenners 19 mm. Man hält den Brenner ein erstes Mal 10 s unter den unteren Rand (des Prüfkörpers), notiert die Dauer der ersten Entzündung und hält den Brenner dann ein zweites Mal (unter den Rand des Prüfkörpers) 10 s und notiert die Dauer der zweiten Entzündung.

Bei fünf Prüfkörpern soll die Gesamtdauer von 10 Entzündungen für die Klassifizierung V0 nicht mehr als 50 s und für die Klassifizierung V1 nicht mehr als 250 s betragen.

Weiterhin sollen die Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie auch hinsichtlich der folgenden Eigenschaften voll befriedigen:

Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen (Nema LI 1.10.12)
Wasseraufnahme
Isolier-Gesamtwiderstand
Loch- oder Stanzeignung
Durchscheinen

Um einerseits zufriedenstellende Stanzeigenschaften zu erzielen, müssen die Phenolharze weichgestellt werden, um andererseits V0 oder V1 mit Erfolg zu bestehen, müssen wegen des Papierträgers erhebliche Mengen Flammenschutzmittel zugegeben werden. Die Weichmachermenge, die für eine Kaltstanzbarkeit notwendig ist und die für die Klassifizierung V0 erforderliche Menge Flammenschutzmittel beeinträchtigen aber in erheblichem Ausmaß die übrigen Eigenschaften des Schichtpreßstoffes, beispielsweise

weise die Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen, die Wasseraufnahme und den Isolierwiderstand. Aus diesem Grund war es bisher nicht möglich, Schichtpreßstoffe der Klassierung V1 oder V0 herzustellen, die gleichzeitig die übrigen geforderten guten Eigenschaften aufwiesen.

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Schichtpreßstoffen auf Basis Cellulose-Phenolharzen, die den Erfordernissen der Tests "UL 94" für die Klassierungen V0 und V1 genügen, ohne daß die übrigen oben genannten Eigenschaften beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Schichtpreßstoffe als flammfestmachendes Mittel 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Phenolharz, roten Phosphor enthalten, der mit einem in Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln unlöslichen Überzug versehen ist.

Die erfindungsgemäßen Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie und elektronische Industrie genügen außer den bereits genannten Erfordernissen bezüglich der Klassierung V0 und V1 folgenden Anforderungen:

Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen (Nema LI 1.10.12) > 2 ,
Wasseraufnahme (NF 26 152) $< 0,75$,
Isolier-Gesamtwiderstand (NF C 26 150) $\geq 10^{10} > 1$,
Stanz- oder Lochseignung (NF C 26 250) < 3 ,
gute Durchscheinbarkeit.

Gegenstand der Erfindung sind somit Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie und elektronische Industrie, die aus mit einem Phenolharz getränkten cellulosischen Material bestehen, durch Zusatz von rotem Phosphor flammfest gemacht sind und den Anforderungen der Klassierung V1 oder V0 der Norm UL 94 entsprechen.

Gemäß einer ersten Ausführungsform handelt es sich um Schichtpreßstoffe aus cellulosischem Material und Phenolharz, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie den Klassifizierungen "UL 94" V0 und V1 genügen und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften und eine gute Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen aufweisen und in Verbindung mit einem weichgestellten Phenolharz roten Phosphor enthalten, der mit einem in Wasser und/oder Alkohol unlöslichen Überzug umhüllt ist, sowie einen Weichmacher.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform handelt es sich um Schichtpreßstoffe auf der Basis von Cellulose und Phenolharz, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie den Klassifizierungen "UL 94" V0 und V1 entsprechen, gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften und eine gute Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen aufweisen und in Kombination mit einem weichgestellten Phenolharz roten Phosphor, der mit einem wasser- und/oder alkoholunlöslichen Überzug beschichtet ist, Tetrabrom-bisphenol A sowie einen Weichmacher enthalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um Schichtpreßstoffe auf der Basis von Kraftpapier und Phenolharz vom Resoltyp, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie den Klassifizierungen "UL 94" V0 und V1 entsprechen, gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften und eine gute Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen aufweisen und in Kombination mit einem weichgestellten Phenolharz roten Phosphor, der mit einem wasser- und/oder alkoholunlöslichen Überzug beschichtet ist, sowie Tetrabrom-bisphenol A und einen Weichmacher enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie oder elektronische Industrie auf der Basis von cellulosischem Trägermaterial, die der Klassifizierung V0 und V1 der Norm "UL subject 94" entsprechen, wird das

cellulosische Trägermaterial in einem Arbeitsgang mit einem weichgestellten Resolharz auf der Basis eines Phenols, verdünnt mit einem Methanol/Toluol Gemisch entsprechend einem Feststoffgehalt von 40 bis 80 % getränkt, wobei das Verdünnungsgemisch weiterhin mit umhülltem rotem Phosphor, Tetrabrom-bisphenol A und einem Arylphosphat als Weichmacher kombiniert ist, wobei die Summe aus Weichmacher und feuerabweisendem Mittel 20 bis 80 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Harzes ausmacht.

Gemäß einer Abwandlung dieses Verfahrens wird das cellulosische Trägermaterial in zwei Arbeitstufen getränkt, wobei in der ersten Stufe ein Gemisch aus phenolischem Resolharz und Wasser/Alkohol 50:50 entsprechend einem Feststoffgehalt von 15 bis 25 % mit einer Viskosität < 500 cP und in der zweiten Stufe mit einem Gemisch aus phenolischem Resolharz und Methanol/Toluol entsprechend einem Feststoffgehalt von 45 bis 65 % kombiniert mit umhülltem rotem Phosphor, Tetrabrom-bisphenol A und einem Arylphosphat als Weichmacher gearbeitet wird.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform wird als Phenol für das Resolharz der zweiten Arbeitsstufe ein alkyliertes Phenol und als Weichmacher für dieses Resolharz ein trocknendes Öl wie Chinaholzöl, Oiticicaöl, Leinöl, Rhizinusöl, Tallöl, Sojaöl oder Baumwollöl verwendet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält der umhüllte rote Phosphor 50 bis 90 % roten Phosphor und weniger als 10 % Korn über $80 \mu\text{m}$; der unlösliche Überzug basiert auf mindestens einem Produkt aus folgender Gruppe: Wachse, Paraffine, chlorierte Paraffine, vernetzbare thermoplastische Harze und wärmehärtbare Harze.

Im ersten Durchzug oder Arbeitsgang wird das Papier mit 12 bis 24 % seines Gewichtes Harz imprägniert. Im zweiten Durchzug oder Arbeitsgang werden 40 bis 80 % Harz, gerechnet als Trockengewicht und bezogen auf das Gewicht des imprägnierten Papiers nach dem ersten Arbeitsgang, aufgebracht.

Als cellulosisches Trägermaterial wird allgemein Cellulosepapier, Kraftpapier oder Gewebe bzw. flächige Gebilde auf der Basis von Baumwollcellulose oder Polyamidfasern, Polyesterfasern oder Fasern aus anderen organischen polymeren Stoffen verwendet.

Das Phenolharz der ersten Arbeitsstufe ist allgemein ein wäßriges Formaldehyd-Phenol Resol geringer Viskosität, das in Gegenwart einer Stickstoffbase als Katalysator hergestellt worden ist.

Das Harz der zweiten Arbeitsstufe ist ein übliches Phenolharz oder ein übliches Harz auf der Basis substituierter oder alkylierter Phenole wie Kresol oder Xylol, p-tert. Butylphenol, Isopropylphenol oder Cumylphenol.

Als Weichmacher für die Resole verwendet man eine Verbindung aus der Gruppe der trocknenden Öle, Arylphosphate, Alkylphthalate, Polyvinylalkoholacetale oder chlorierte Paraffine.

Als flammfest- bzw. feuerfestmachendes Mittel können außer Arylphosphaten oder chlorierten Paraffinen handelsübliche Bromverbindungen Verwendung finden, beispielsweise bromierte Phenole, bromierte Alkylphosphate oder bromierte Phenylloxide.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung eines Phenolharzes für die erste Tränkstufe

In einem Laboratoriumsreaktor wurden unter Rückfluß 2260 g Phenol und 2640 g Formaldehyd (30%ige Lösung) mit 100 g 20%igem Ammoniak bis zu einem Gehalt an freiem Formaldehyd von 1 % kondensiert. Anschließend wurde bis zu einem Harzfeststoffgehalt von 50 % destilliert.

Beispiel 2

Herstellung des Tränkharzes für die zweite Tränkstufe

In einen Reaktor wurden 432 g Xylol, 7,6 g Ammoniaklösung 20%ig, 162 g Paraformaldehyd und 220 g Ricinusöl aufgegeben. Das Ganze wurde kondensiert, bis das Harz bei 20°C eine Trübung hervorrief; anschließend wurde im Vakuum bis zu einem Feststoffgehalt von 80 % destilliert.

Beispiel 3

Dieses Beispiel betrifft das zweistufige Tränken eines celluloseartigen Trägers

1. Stufe:

Das Harz gemäß Beispiel 1 wurde mit einem Wasser/Alkohol Gemisch bis auf einen Feststoffgehalt von 25 % verdünnt und zum Tränken von Kraftpapier mit Flächengewicht 115 g/m² verwendet entsprechend einer Aufnahme von 20 % Feststoff und 4 % flüchtigen Substanzen, bezogen auf das eingesetzte Kraftpapier.

2. Stufe:

Das Produkt gemäß Beispiel 2 wurde mit 92 g Methanol und 92 g Toluol versetzt.

Mit diesem Gemisch wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten verschiedenen Prüfkörper hergestellt, wobei jeweils andere Mengen an Trikresylphosphat, Tetrabrom-bisphenol A und roter Phosphor zugegeben wurden; der %-Gehalt wurde jeweils auf

das Trockengewicht des oben beschriebenen Harzes bezogen. Als Umhüllung oder Beschichtung der Phosphorteilchen wurden Wachse, Paraffine (2,6), chlorierte Paraffine, Nowlakharze (7) entsprechend einem älteren Vorschlag (DT-AS 26 25 673) und Bis-maleinsäureimid-Harze (8,9) ebenfalls gemäß einem älteren Vorschlag (P 26 25 692.8) verwendet.

Das in der ersten Stufe vorimprägnierte Papier wurde in der zweiten Stufe mit so viel Harzverdünnung imprägniert, daß es 100 bis 110 g Harz Feststoff sowie 4 bis 5 % flüchtige Stoffe, bezogen auf das Gewicht des vorimprägnierten Papiers aufnahm.

Zur Herstellung der Schichtpreßstoffe wurden dann 8 getränkte Papierblätter oder -folien aufeinandergelegt und 25 min bei 160°C unter einem Druck von 100 kg/cm² gepreßt.

Die Ergebnisse der mit diesen Schichtpreßstoffen durchgeführten Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt; lediglich die Zusammensetzung des zweiten Tränkharzes wurde hinsichtlich der zugesetzten Stoffe von einem Beispiel zum anderen verändert.

Das Umhüllungs- oder Beschichtungsmaterial für den roten Phosphor ist praktisch ohne Einfluß auf die Versuchsergebnisse.

Tabelle:

Tabelle

Zusatz zu 2.Tränkharz und Eigenschaften der Schicht- preßstoffe	Norm	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Diphenylcresylphosphat %		30	30	30	35	30	30	30	30	30
T trabrom-bisphenol A %		15	15	25	25	0	0	15	15	15
rot r Phosphor(90%ig) %		0	3	0	0	0	3	3	3	3
Trichloräthylen	NEMA LI 1-10-12	3	3	3	1	4	3	3	3	3
Wasseraufnahme	NF 26-152	0,5	0,5	0,55	0,6	0,45	0,49	0,5	0,5	0,5
Isolier-Gesamt widerstand nach 24h bei 50° und Ein- tauchen in H ₂ O	C 26-150 ($\rho 10^{10}$)	4	3	1,5	1,3	8	4	3	3	3
Stanzneigung	C 26-250	3	3	4	3	3	3	3	3	3
Gesamt brenndauer	UL 94	70	30	42	38	300	210	30	32	34
Klassifizierung UL 94		V1	V0	V0	V0		V1	V0	V0	V0

2731251

Zur Interpretation der Versuche sei daran erinnert, daß ein Schichtpreßstoff für die Elektroindustrie die bereits mit Bezug auf die Klassierung V0 und V1 angegebenen Eigenschaften und darüberhinaus folgende Eigenschaften aufweisen muß, um verwendet werden zu können:

Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen (Nema LI 1.10.12) > 2 ,
Wasserabsorption (NF 26 152) $< 0,75$,
Isolier-Gesamtwiderstand (NF C26 250) $\rho \cdot 10^{10} > 1$,
Stanzeignung (NF C 26 250) < 3 ,
außerdem sollen sie durchscheinend sein.

Um einerseits zufriedenstellende Stanzeigenschaften zu erhalten, müssen die Phenolharze weichgestellt werden; um andererseits dem Test bzw. der Klassierung V0 oder V1 zu genügen, muß wegen des Papierträgers eine beträchtliche Menge Flammenschutzmittel zugegeben werden. Die für die Kaltstanzbarkeit erforderliche Menge Plastifizierungsmittel und die für die Klassierung V0 erforderliche Menge Flammenschutzmittel beeinträchtigen aber sehr stark die übrigen Eigenschaften des Schichtpreßstoffes, wie die Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen, die Wasseraufnahme und den Isolierwiderstand. Aus diesem Grunde lassen sich derzeit nach dem Stand der Technik keine Schichtpreßstoffe entsprechend der Klassierung V1 oder V0 herstellen, die gleichzeitig die übrigen erforderlichen Eigenschaften aufweisen.

Die Tabelle lehrt nun, daß allein durch die Zugabe des Phosphors gleichzeitig die Klassierung V0 und die übrigen geforderten Eigenschaften erzielt werden (vgl. Beispiele 1 und 2).

Ohne Zusatz von rotem Phosphor

Läßt sich zwar durch Erhöhen des Anteils an bromhaltigem Flammenschutzmittel die Klassierung V0 erreichen, jedoch bei schlechter Stanzbarkeit (Beispiel 3);

bei gleichzeitigem Erhöhen des Anteils an bromhaltigem Flamm-
schutzmittel und Weichmacher genügen die Schichtpreßstoffe
sowohl der Klassierung V0 als auch den Erfordernissen für di
Stanzbarkeit, aber die Beständigkeit gegenüber Trichloräthylen
wird schlecht bzw. unzureichend (Beispiel 4).

Die Bedeutung des umhüllten roten Phosphors zeigt sich auch
bei der Herstellung von Schichtpreßstoffen der Klassierung V1
gemäß UL 94:

mit Hilfe des roten Phosphors läßt sich in der Tat dieses
Merkmal (diese Klassierung) ohne Zusatz von halogenhaltigen
Flammschutzmitteln erreichen (Beispiel 6).

7288

709884/0788

THIS PAGE BLANK (USPTO)